

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-049052

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/038

H01G 9/155

(21)Application number : 10-218022

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 31.07.1998

(72)Inventor : TOMITA SHIGEAKI  
HIRATSUKA KAZUYA  
YOSHIDA NAOKI

## (54) MANUFACTURE OF ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To surely remove water contained in an electrode and a separator without using a dry vessel of high breakdown strength by housing an element in a vessel, sealing the vessel, drying the entire vessel in an atmosphere of specific dew point, injecting a nonaqueous electrolyte through a liquid-injection port, and sealing the liquid-injection port.

**SOLUTION:** With an electrode whose main component is carbon material as a positive electrode and a negative electrode, they are alternately laminated through a separator to form an element, which is housed in a case. Then a plurality of positive-electrode leads and a plurality of negative-electrode leads are welded, respectively, to a positive-electrode terminal and a negative-electrode terminal fitted to a lid, and the case is sealed with the lid. Then, the case housing the element is moved into an atmosphere whose dew point is  $-20^{\circ}\text{C}$  or below, and heated for drying at  $100-300^{\circ}\text{C}$ . The inside of the case is vacuated for deairing, and a propylene carbonate solution comprising  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{CH}_3)\text{NBF}_4$  is injected through the liquid-injection port under the atmospheric pressure as an electrolyte, and then the liquid-injection port is closed.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-49052

(P2000-49052A)

(43) 公開日 平成12年2月18日 (2000.2.18)

(51) IntCl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 G 9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 D

9/155

3 0 1 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号

特願平10-218022

(22) 出願日

平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 富田 成明

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 吉田 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタの製造方法

(57) 【要約】

【課題】電極及びセパレータ中に含まれる水分を、特別な装置を用いずに確実に除去できる、非水系電解液系の電気二重層キャパシタの製造方法の提供。

【解決手段】炭素材料を主成分とする正極と負極とをセパレータを介して対向させて有底筒型容器に收容し、蓋体により容器を密閉し、次いで該容器ごと露点-20℃以下の雰囲気中で100～300℃で乾燥させ、注液口から非水系電解液を注入した後、注液口を封口する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素材料を主成分とする正極と負極とをセパレータを介して対向させて素子を形成し、有底筒型容器に收容した後、注液口を有する蓋体により容器を封口し、次いで該容器ごと露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気にて乾燥させ、前記注液口から非水系電解液を注入して前記素子に含浸させた後、前記注液口を封口することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項2】前記露点 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気における乾燥温度が $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ である請求項1記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項3】前記露点 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気中の気体が窒素である請求項1又は2記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

【請求項4】蓋体により容器を密閉した後、容器を真空にしてから非水系電解液を注入する請求項1、2又は3記載の電気二重層キャパシタの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気二重層キャパシタ、特に大容量の電気二重層キャパシタの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】分極性電極と電解質界面で形成される電気二重層を利用した電気二重層キャパシタ、特にコイン型形状のものは、メモリバックアップ電源として近年急速に需要が伸びている。一方、例えば電気自動車用電源等の大容量を必要とされる用途に対しても、単位体積あたりの容量が大きく内部抵抗が低くて高エネルギー密度かつ高出力密度の電気二重層キャパシタの開発が望まれている。

【0003】電気二重層キャパシタの電解液としては非水系電解液と水系電解液があるが、作動電圧が高く、充電状態のエネルギー密度を大きくできることから、非水系電解液を用いた電気二重層キャパシタが注目されている。非水系電解液を用いる場合、電気二重層キャパシタセルの内部に水分が存在すると水分の電気分解により性能が劣化するため、分極性電極を十分に脱水する必要がある、通常、減圧下で加熱する乾燥処理が施される。

【0004】非水系電解液を有する電気二重層キャパシタにおいては、電極には主に高比表面積の活性炭、カーボンプラック等の炭素材料の微粒子、繊維等が用いられている。そして、耐熱性の高いバインダを用いてシート状に成形した後、集電体に接合して電極体を得たり、バインダを溶解した液に炭素材料を分散させて塗工液を形成し、集電体上に塗工して電極体を得て正極体及び負極体とする。大容量の電気二重層キャパシタの場合は、正極体と負極体を帯状に成形し、セパレータを介して巻回して円筒型の容器に收容したり、また矩形状の正極体と負極体とを複数交互に積層して角型の容器に收容してい

る。

【0005】上記の構造を有する電気二重層キャパシタを量産する場合、従来の方法では電極体とセパレータとが密接して收容されたセルを複数個同時に真空乾燥する必要が生じるため、そのための装置は大きくなってコストがかかり、また真空乾燥する系内を真空にするのに時間がかかる問題がある。

【0006】これに対し、初めに電極体、セパレータ等の部品をそれぞれ真空乾燥しておき、乾燥雰囲気中でセルを組み立てる方法もある。しかし、効率よく複数のセルの各部品を一度に真空乾燥しようとする、耐圧性の高い乾燥容器が必要とされ装置が大きくなる。また、乾燥後の操作を全て乾燥雰囲気中で行うとなると、乾燥雰囲気のラインが長くなる問題もある。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題点を解決するために、耐圧性の高い乾燥容器を必要とせず、かつ確実に電極及びセパレータ中に含まれる水分を実用上問題のない程度まで除去できる、非水系電解液系の電気二重層キャパシタの製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素材料を主成分とする正極と負極とをセパレータを介して対向させて素子を形成し、有底筒型容器に收容した後、注液口を有する蓋体により容器を封口し、次いで該容器ごと露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気にて乾燥させ、前記注液口から非水系電解液を注入して前記素子に含浸させた後、前記注液口を封口することを特徴とする電気二重層キャパシタの製造方法を提供する。

【0009】本発明において、電気二重層キャパシタの電極（正極及び負極）の炭素材料は、比表面積が $700\sim 2500\text{m}^2/\text{g}$ 、特に $1000\sim 2000\text{m}^2/\text{g}$ であると容量が大きく強度も高くできるので好ましい。炭素材料としては活性炭、カーボンプラック、ポリアセン等が挙げられるが、特に活性炭粉末を使用することが好ましく、導電材として高導電性カーボンプラックを $5\sim 20$ 重量%程度加えて使用するとさらに好ましい。

【0010】電極は強度と導電性と容量のバランスの観点から、 $5\sim 20$ 重量%程度のバインダを含んで形成されることが好ましい。電極の作製方法としては、例えば活性炭粉末とカーボンプラックとバインダと液状潤滑材との混合物を混練した後圧延してシート状に成形する。得られたシート状の電極は集電体に導電性接着剤を介して接合し、加熱乾燥する（以下、このように集電体と電極が接合、又は集電体上に電極が形成されて集電体と電極が一体化したものを電極体という）。上記バインダとしては、特にポリテトラフルオロエチレンが耐熱性、耐薬品性を有し、繊維化させることにより少量でも電極に

強度を付与し、電極の導電性を阻害しにくいので好ましい。電極は集電体の片面に接合してもよいし、両面に接合してもよい。

【0011】また、電極体は、ポリフッ化ビニリデン等のバインダを溶媒に溶解した溶液に炭素材料を分散させてスラリーとなし、該スラリーを集電体に塗工して乾燥して電極層を形成して得てもよい。

【0012】集電体は導電性に優れ、かつ電気化学的に耐久性のある材料であればよく、アルミニウムやチタンやタンタル等のバルブ金属、ステンレス鋼、金や白金等の貴金属、黒鉛やグラッシーカーボンやカーボンブラックを含む導電性ゴム等の炭素系材料等が好ましく使用できる。特に軽量で導電性に優れ電気化学的に安定していることからアルミニウムが好ましい。

【0013】上記のように得られた電極体を正極体及び負極体とし、セパレータを介して対向させ容器に收容する。特に大きな容量を得るには、集電体の両面に電極層を形成した正極体と負極体とを矩形に成形し、セパレータを介して複数交互に積層して素子を形成し、有底角筒型の容器に收容することが好ましい。また、前記正極体と前記負極体とを帯状に成形し、セパレータを介して巻回し有底円筒型の容器に收容するの好ましい。

【0014】正極体及び負極体はそれぞれ集電体にリードを取り付け、複数の正極リード及び複数の負極リードはそれぞれまとめて、蓋体及び／又は容器にあらかじめ取り付けられた正極端子及び負極端子に超音波溶接等の方法により接続する。このとき、リードは集電体の一部から構成してもよい。

【0015】次いで蓋体により容器の開口部を封口する。本発明において、容器は電解液に対する耐蝕性に優れ、軽いものが好ましく、例えばアルミニウムが好ましい。蓋体も同様であり、金属、樹脂、ゴム等いずれも使用でき、容器がアルミニウムからなれば蓋体もアルミニウム製として超音波溶接して封口することが好ましい。また、容器はかしめにより封口してもよく、この場合蓋体はアルミニウム製のみならず樹脂製又はゴム製であってもよい。ただし、本発明では蓋体には電解液を注入するための注液口が存在しているので、この段階で容器は密閉されてはいない。

【0016】本発明では、この時点で、素子が收容された容器を露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気に移し、加熱乾燥する。乾燥温度は高いほど水分を短時間で確実に除去しやすいが、電極に含まれるバインダの耐熱温度を考慮して設定するので、通常、 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましい。バインダがポリテトラフルオロエチレンであれば、 $180\sim 300^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

【0017】本発明の製造方法において、加熱乾燥の雰囲気は露点が $-20^{\circ}\text{C}$ 以下の雰囲気であり、水分を含まないガスを加熱乾燥する系内に流入することにより該雰囲気を保つことができる。前記ガスは空気でも窒素でも

アルゴン等の不活性ガスでもいずれも使用できるが、酸素を含んだガスは活性炭表面で反応する可能性があり、表面官能基が形成されると容量が低下することがあるので、窒素又は不活性ガスが好ましい。加熱乾燥の雰囲気は露点が $-40^{\circ}\text{C}$ 以下であるとさらに好ましい。

【0018】本発明では次に容器が冷えてから、電解液を素子に含浸させるように注液口より注入するが、素子が電解液を含浸しやすいように容器内を真空にした後、電解液を注入することが好ましい。容器内を真空にすることにより電極とセパレータの間や電極及びセパレータの空隙に存在する気体を除去できるので、電解液が素子に含浸しやすくなる。容器内部は、上記の乾燥における乾燥雰囲気から取り出した時点では乾燥ガスにより満たされているので、電解液注入の操作は大気中で行ってもかまわない。電解液の注入後は、速やかに注液口を封口して容器を密閉する。

【0019】本発明で使用される非水系電解液は特に限定されず、公知の有機溶媒にイオン解離性の塩類を含む溶液が使用できる。例えば、 $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{N}^+$ 、 $\text{R}^1 \text{R}^2 \text{R}^3 \text{R}^4 \text{P}^+$  ( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、はそれぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基)等の第4級オニウムカチオンと、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 等のアニオンとからなる塩を、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン等に溶解させた有機電解液が好ましく使用できる。

【0020】

【実施例】次に、実施例(例1～8)及び比較例(例9～12)により本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【0021】フェノール樹脂をKOH賦活処理した活性炭粉末80重量%、カーボンブラック10重量%及びポリテトラフルオロエチレン粉末10重量%からなる混合物にエタノールを添加して混練し、シート状に成形した後、乾燥して厚さ0.2mmの電極シートを得た。この電極シートを、厚さ40μmのアルミニウム箔の両面に黒鉛微粉末を含む導電性接着剤を用いて接着して圧延した後、熱処理し、有効電極面積60mm×65mmかつ電極シートが接合されていない集電体部16mm×50mmをリードとして有する電極体を複数切り出し、真空中で $260^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。

【0022】上記電極体を正極体及び負極体とし、ガラスマット製セパレータを介してそれぞれ15枚ずつを交互に積層して素子を形成し、アルミニウム製ケースに收容した。次いで蓋体に取り付けられた正極端子及び負極端子に複数の正極リード及び複数の負極リードをそれぞれまとめて溶接した後、この蓋体によりケースを封口した。なお、この蓋体は電解液の注液口となる小孔を有している。

【0023】次に、上記の素子を收容したケースを、表

1に示す各条件で加熱乾燥した。次いでこのケース内部を真空にして脱気し、大気圧で注液口から1.5mol/Lの $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ を含むプロピレンカーボネート溶液を電解液として注入した後、注液口に栓をして密閉し、電気二重層キャパシタを作製した。

【0024】上記電気二重層キャパシタに2.5Vの直流電圧を72時間印加した後、2.5Vまで充電して放\*

\*電特性を測定し、初期放電容量を求めた。その後、60℃の大気中で2.0Vの直流電圧を1000時間印加し、再び2.5Vに充電して放電容量を求め、初期放電容量に対する容量維持率を算出した。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

	乾燥雰囲気		乾燥条件		容量維持率 (%)
	気体	露点(℃)	温度(℃)	時間(hour)	
例1	窒素	-55	200	72	97
例2	窒素	-45	200	72	96
例3	窒素	-30	200	72	95
例4	窒素	-30	200	24	95
例5	窒素	-30	200	12	95
例6	乾燥空気	-55	200	72	97
例7	乾燥空気	-45	200	72	96
例8	乾燥空気	-30	200	72	96
例9	窒素	-5	200	72	85
例10	真空	-	200	72	95
例11	真空	-	200	14	92
例12	大気	-	200	72	93

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、耐圧性の高い乾燥容器を必要とせずに、真空中で乾燥したときと同程度まで、確

実に電極及びセパレータ中に含まれる水分を除去できる。したがって、生産効率よく大容量の非水系電解液系電気二重層キャパシタを提供できる。